

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62222246 A**

(43) Date of publication of application: **30.09.87**

(51) Int. Cl

**G03C 1/72**

**G03C 1/72**

**G03F 7/02**

(21) Application number: **61016687**

(22) Date of filing: **30.01.86**

(71) Applicant:

**MITSUBISHI CHEM IND LTD  
KONISHIROKU PHOTO IND CO  
LTD**

(72) Inventor:

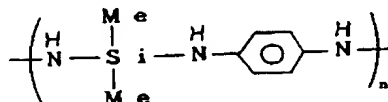
**URANO TOSHIYOSHI  
TOMIYASU HIROSHI  
MAEDA YOSHIHIRO  
NAKAI HIDEYUKI  
GOTO SEI  
SASA NOBUMASA**

**(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND  
PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PLATE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance sensitivity of a photosensitive composition without impairing developability by incorporating a compound to be allowed to release an acid by exposure, and a compound or a polymer having Si-N bond to be decomposed by said acid.

CONSTITUTION: As the compound to be allowed to release the acid by exposure, oxadiazoles and the like are used, and as the compound or polymer to be decomposed by said acid, compounds and polymers having one or more Si-N bonds, such as 1,1,3,3,5,5-hexamethylcyclotrisilazane, or a polymer represented by the formula shown on the right, n being 1W100, are used. Those Si-N bonds are decomposed to produce silyl alcohol groups and amine groups. In addition, an alkali-soluble resin, such as novolak resins, is added to enhance resistance to chemicals, thus permitting the photosensitive composition to be enhanced in sensitivity and an excellent lithographic plate to be obtained by the presence of the compounds having Si-N bonds.



COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

1, 2, 8, 16, 11, 12.

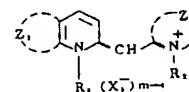
**(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING HIGH SENSITIVITY AND SUFFICIENT COLOR REPRODUCIBILITY**

(11) 62-222244 (A) (43) 30.9.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-65379 (22) 24.3.1986  
 (71) KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (72) TOMOMI YOSHIKAWA(3)  
 (51) Int. Cl. G03C1/14

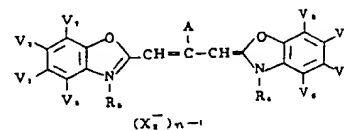
**PURPOSE:** To improve the sensitivity together with high color reproducibility of a photosensitive material for green light by incorporating a sensitizing dye comprising a specified compd. having benzothiazole rings; benzoxazole rings, etc., into a silver halide emulsion layer.

**CONSTITUTION:** Sensitizing dyes expressed by the formulas I, II, and III are incorporated in combination into a silver halide emulsion layer. In the formulas,  $R_1$ ,  $R_2$  are alkyl groups;  $Z_1$  is a group of atoms forming a benzene ring;  $Z_2$  is a group of atoms forming benzothiazole ring, or benzoselenazole ring;  $V_1 \sim V_8$ ,  $W_1$ ,  $W_2$ , and  $W_3$  are H, halogen, alkyl, alkoxy, aryl, alkoxycarbonyl, etc.; A and B are H, or alkyl;  $R_3$ ,  $R_4$ , and  $R_5$  and  $R_6$  are alkyl group, wherein at least one of the groups  $R_3$ ,  $R_4$  and  $R_5$ ,  $R_6$  is sulfoalkyl or carboxyalkyl;  $X^-$  is anion; m, n and l are 1 or 2. By using three kinds of sensitizing dye expressed by the formulas I, II, and III in combination, the color reproducibility is improved and the sensitivity is enhanced.

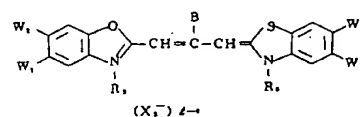
( I )



( II )



( III )

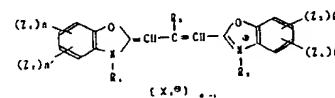
**(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

(11) 62-222245 (A) (43) 30.9.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-66630 (22) 24.3.1986  
 (71) KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (72) HIROSHI OTANI(4)  
 (51) Int. Cl. G03C1/18, G03C1/02

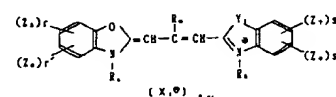
**PURPOSE:** To improve spectral sensitivity for green light of a silver halide photographic sensitive material by incorporating a specified sensitizing dye into silver halide particles having (110) crystal face comprising silver bromide and silver iodobromide.

**CONSTITUTION:** Silver halide particles having (110) crystal face comprising silver bromide and silver iodobromide on the surface of silver halide particles are incorporated into an emulsion layer. A sensitizing dye expressed by the formula I is incorporated in the emulsion layer in combination with a sensitizing dye expressed by the formulas II or III, wherein  $R_1$ ,  $R_2$  are alkyl, alkoxyalkyl, etc.;  $R_3$  is H, halogen, alkyl, alkoxy, aryl, etc.;  $Z_1 \sim Z_4$ ,  $Z_5 \sim Z_8$ ,  $Z_9 \sim Z_{12}$  are halogen, hydroxy, amino, acylamino, alkyl, aryl, etc.;  $Y_1$ ,  $Y_2$  are  $-S-$ ,  $-N \cdot R_9$  (wherein  $R_9$  is alkyl);  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_{11}$  are alkyl, alkoxy, etc.;  $R_6$  is alkyl or H;  $X$  is an anion; m, p, and q are 1 or 2. Since silver halide having a specified crystal face and a specified sensitizing dye are used in combination, the spectral sensitivity for green light is improved.

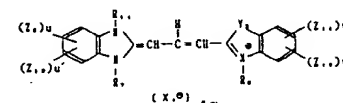
( I )



( II )



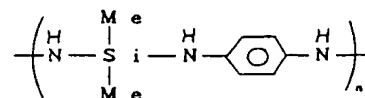
( III )

**(54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PLATE**

(11) 62-222246 (A) (43) 30.9.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-16687 (22) 30.1.1986  
 (71) MITSUBISHI CHEM IND LTD(1) (72) TOSHIYOSHI URANO(5)  
 (51) Int. Cl. G03C1/72, G03F7/02

**PURPOSE:** To enhance sensitivity of a photosensitive composition without impairing developability by incorporating a compound to be allowed to release an acid by exposure, and a compound or a polymer having Si-N bond to be decomposed by said acid.

**CONSTITUTION:** As the compound to be allowed to release the acid by exposure, oxadiazoles and the like are used, and as the compound or polymer to be decomposed by said acid, compounds and polymers having one or more Si-N bonds, such as 1,1,3,3,5,5-hexamethylcyclotrisilazane, or a polymer represented by the formula shown on the right, n being 1~100, are used. Those Si-N bonds are decomposed to produce silyl alcohol groups and amine groups. In addition, an alkali-soluble resin, such as novolak resins, is added to enhance resistance to chemicals, thus permitting the photosensitive composition to be enhanced in sensitivity and an excellent lithographic plate to be obtained by the presence of the compounds having Si-N bonds.



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-222246

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和62年(1987)9月30日

G 03 C 1/72

3 1 1

7267-2H

G 03 F 7/02

3 2 1

7267-2H

1 0 2

7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑰ 発明の名称 感光性組成物及び感光性平版印刷版

⑱ 特 願 昭61-16687

㉑ 出 願 昭61(1986)1月30日

⑲ 発 明 者 浦 野 年 由 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内⑲ 発 明 者 富 安 寛 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内⑲ 発 明 者 前 田 佳 宏 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内

㉒ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 出 願 人 小西六写真工業株式会  
社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号㉓ 代 理 人 弁理士 渡邊 一平  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感光性組成物及び感光性平版印刷版

## 2. 特許請求の範囲

(1) 露光により酸を発生する化合物および該酸により分解するSi-N結合を1個以上有する化合物または主鎖にSi-N結合を1個以上有する高分子化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

(2) 該組成物が更にアルカリ可溶性樹脂を含有する特許請求の範囲第1項記載の感光性組成物。

(3) 該アルカリ可溶性樹脂が、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂又はフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂である特許請求の範囲第2項記載の感光性組成物。

(4) 支持体上に、露光により酸を発生する化合物および該酸により分解するSi-N結合を1個以上有する化合物または主鎖にSi-N結合を1個以上有する高分子化合物を含有する感光層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高感度化した平版印刷、及びフォトレジスト等に使用し得る光可溶性の感光性組成物と、それを感光層として有する感光性平版印刷版、特に、露光により酸を発生する化合物と、この酸により分解するSi-N結合を少なくとも1個有し、感光層の溶解性を高める化合物を含有する高感度化された感光性組成物と感光性平版印刷版に関するものである。

〔従来の技術〕

活性光線を照射することにより5員環のカルボン酸を生じ、アルカリ可溶性となる $\alpha$ -キノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性組成物は、平版印刷の製造やフォトレジスト等に工業的に広く用いられている。

かかる感光性組成物の代表的な具体例としては、例えば、ベンゾキノン-1,2-ジアジドスルホン酸またはナフトキノン-1,2-ジアジドスルホン酸とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂ま

たはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、特開昭56-1044号公報に記載されているようなナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とレゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル、米国特許第3, 635, 709号明細書に記載されているようなナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とピロガロール・アセトン樹脂のエステル、特開昭55-76346号公報に記載されているようなナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とレゾルシン-ピロガロール-アセトン共重縮合物とのエステル等が挙げられる。

しかし、これら従来の $\alpha$ -キノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなる光可溶性のポジ型感光性組成物は、光重合反応あるいは光架橋反応を利用したネガ型感光性組成物に比べ一般に感度が低く、長い作業時間を必要とした。また、未反応の $\alpha$ -キノンジアジド化合物とノボラック樹脂はアルカリ現像液によってカップリング反応を起し、アルカリ溶液に不溶なアゾ化合物を生じること

が知られているが(フォトポリマー懇話会、フォトポリマー編集委員会編集「基礎と応用 フォトポリマー」第35頁~36頁、シーエムシー社1978年発行)、このアゾ化合物が現像時中間調に赤味を生じさせ、ステップ感度を読みずらくし、さらに消去性不良の原因となる。従って $\alpha$ -キノンジアジド化合物に代わる新規な高感度感光体の出現が待ち望まれていた。

一方、そのような $\alpha$ -キノンジアジド化合物を用いない感光体の例としては、例えば、特公昭56-2696号公報に記載されているようなオルトニトロカルビノールエステル基を有するポリマー化合物、また、日本写真学会誌、第43巻、第298~355頁に記載されているようなケトン系ポリマー化合物等が挙げられる。しかし、これら感光体の吸収ピークはメタルハロゲンランプの最大発光ピークより短波長なため光分解の効率が低く、実用に供し得るに十分な感度が得られていない。そこで、最近効率よくメタルハロゲンランプの光を吸収して酸を発生する化合物と、その

酸により触媒的に効率よく分解反応を起して感光層の現像液に対する溶解性を増す化合物とを組合せた感光性組成物が提案されている。かかる酸により分解し溶解性を増す化合物としては、例えばアセタール又は $\alpha$ , N-アセタール化合物との組合せ(米国特許第3, 779, 778号明細書)、オルトカルボン酸エステル、カルボン酸アミドアセタール(ドイツ特許第2, 610, 842号公報)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマー(特開昭53-133429号公報)、エノールエーテル化合物(特開昭55-12995号公報)、N-アシルイミノ炭酸化合物(特開昭55-126236号公報)、シリルエステル基を有する化合物(特開昭60-10247号公報)及びシリルエーテル基を有する化合物(特開昭60-37549号公報)等が提案されている。

また、特開昭60-52845号公報には、耐ドライエッチング性向上及びポジ型-ネガ型共用レジストを目的とし、側鎖にSi-O基及びSi

-N基を有するポリマーと光照射によりカチオン種またはアニオン種を発生する化合物との組合せが提案されている。しかし、側鎖にシリル基を含有する化合物はシリル基の解離時に、主鎖にシリル基を含有する化合物に比べ大きな分子量減少を伴わないため、本発明の如き高感度を目的としたポジ型感光性印刷版用組成物としての使用には適さない。

#### [発明が解決しようとする問題点]

従って、従来知られている感光性組成物では、現像性等他の性能を損なわずに十分な感光性を得ることが出来なかった。

本発明者らは、前記の酸により分解し溶解性を増す化合物に着目し、より高感度で上述の様な問題のない新規な化合物を提供すべく鋭意検討した結果、Si-N結合を少なくとも1個有する化合物を使用することにより、所期の目的を達成することができることを知得した。

即ち、本発明の目的は、新規な非キノンジアジド感光体により高感度化された感光性組成物とそ

れを感光層として有する感光性平版印刷版を提供することにより、更には現像時に中間調の赤味がなく、消去時に中間調が汚れない高感度化された感光性組成物と感光性平版印刷版を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

かかる目的は本発明によれば、露光により酸を発生する化合物および該酸により分解するSi-N結合を1個以上有する化合物または主鎖にSi-N結合を1個以上有する高分子化合物を含有する感光性組成物、及び支持体上に、露光により酸を発生する化合物および該酸により分解するSi-N結合を1個以上有する化合物または主鎖にSi-N結合を1個以上有する高分子化合物を含有する感光層を有する感光性平版印刷版によって達成することができる。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明で使用されるメタルハロゲンランプ、高圧水銀灯、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、染料レーザー、ヘリウム-カド

ミウムレーザー等の活性光線の露光によりカルボン酸、ハロゲン化水素酸等の酸を発生し得る化合物としては、例えば特開昭50-36209号公報に記載のナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸ハロゲン、特開昭53-36223号公報に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-トリアジン、特開昭55-6244号公報に記載されているナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライドと電子吸引性置換基を有するフェノール類、またはアニリン類とのエステル化物、特開昭55-77742号公報に記載のハロメチル-ビニル-オキサジアゾール化合物及びジアゾニウム塩等が挙げられ、これらを単独で、あるいは混合して使用する。これら露光により酸を発生し得る化合物の添加量は、本発明の感光性組成物の全固形成分に対し0.1~50重量%が好ましく、より好ましくは1~30重量%である。

本発明において使用される、前述の露光により発生した酸により分解するSi-N結合を1個以

上有する化合物および主鎖にSi-N結合を1個以上有する高分子化合物は、該酸によりSi-N結合が分解され、シリルアルコール基、アミン基等を形成し、アルカリ溶液等の現像液に対する溶解度が増すような化合物であり、具体的には例えば下記の様なものが挙げられる。

アルキルアミノシラン類、例えばテトラキス(ジエチルアミノ)シラン、テトラキス(ジメチルアミノ)シラン等、アルキルアミノアルキルシラン類、例えばN,N-ジメチルアミノトリメチルシラン、N,N-ジエチルアミノトリメチルシラン、(N,N-ジメチルアミノ)(3,3-ジメチルブチル)ジメチルシラン、N,N-ジメチルアミノオクチルジメチルシラン、N,N-ジメチルアミノトリメチルシラン、ジメチルシリルジエチルアミン、ジメチルシリルジメチルアミン、ビス(ジエチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、ビス(モノ-n-ブチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(モノエチルアミ

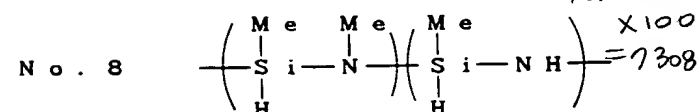
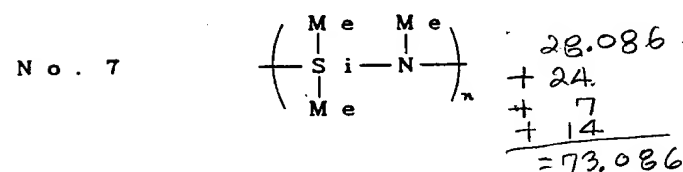
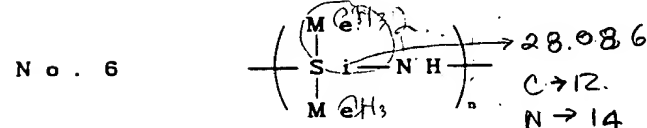
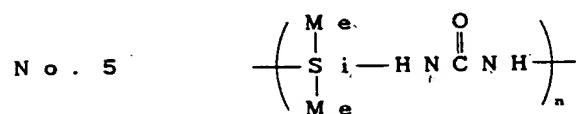
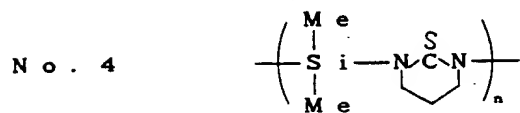
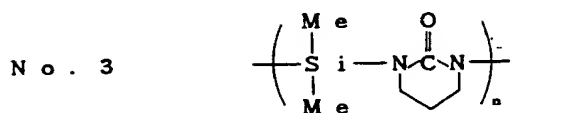
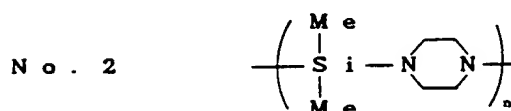
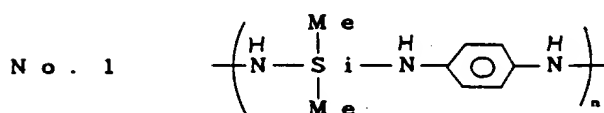
ノ)ジメチルシラン、トリス(シクロヘキシルアミノ)メチルシラン、トリス(ジメチルアミノ)メチルシラン、トリス(ジメチルアミノ)シラン等、アルキルアミノアリールシラン類、例えばトリス(ジメチルアミノ)フェニルシラン、N,N-ジエチルアミノトリフェニルシラン等、アルキルアミノハロゲン化シラン類、例えばN,N-ジメチルアミノクロロジフェニルシラン、N,N-ジメチルアミノジクロロメチルシラン、N,N-ジメチルアミノジメチルクロロシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルクロロシラン、トリス(ジメチルアミノ)メチルシラン等、アルキルシラザン類、例えばノナメチルトリシラザン、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン等、アリーラルアルキルシラザン類、例えば1,3-ジフェニルテトラメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ジメチルジシラザン等、またその他のアミノシラン化合物として1,3-ビス(クロロメチル)-1,1,3,3-テトラ

メチルシラザン、1, 3-ビス(クロロメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルフェニルウレア、N-トリメチルシリルイミダゾール、3-トリメチルシリル-2-オキサゾールイデノン、 $\epsilon$ -ブチルジメチルシリルイミダゾール、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビス(N-メチルベンジルアミド)エトキシメチルシラン、ビス(ペンタフルオロフェニル)ジメチルシラン、ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-6, 9-ビス(トリメチルシリル)アデニン、ビス(トリメチルシリル)カルボイミド、ビス-N, N'-bis(トリメチルシリル)-N-フェニル尿素、ビス-N, N'-bis(トリメチルシリル)ピペラジン、 $\epsilon$ -ブチルジメチルシリルイミダゾール、3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノン、N-トリメチルシリルモルホルン、トリメチルシリルピラゾール、トリメチルシリルピロゾン、2-トリメチルシリル-1, 2, 3-トリアゾ-

ル、1-トリメチルシリル-1, 2, 4-トリアゾール等。

さらに、酸で解離するSi-N結合を主鎖に1個以上有する高分子化合物の例としては、ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン等、及び以下の構造式で表される高分子化合物等が挙げられる。

(構造式) Examples of polymer containing Si-N bond.



(式中、nは1以上の整数、好ましくは1～

100の整数。)

これらSi-N結合を1個以上有する化合物の合成法及び物理、化学的な性質については、例えば、シー・イアボーン(C. Eaborn)著「有機シリコン化合物(Organosilicon Compounds)」(バターワースサイエンティフィックパブリケーション(Butterworths Scientific Publications)社、1960年発行)に詳しく記載されている。

本発明の酸により分解する、好ましいSi-N結合含有化合物としては、アルキルアミノシラン類、テトラキス(ジエチルアミノ)シラン、テトラキス(ジメチルアミノ)シラン、アルキルアミノアルキルシラン類、ビス(ジエチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、N, N-ジメチルアミノトリメチルシラザン類、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチル

ジシラザン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシラザン等、また、酸で解離するSi-N結合を含有する高分子化合物では、ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、及び前記した構造式No. 1, 6, 7の高分子化合物等が挙げられる。

本発明に使用される酸により分解するSi-N結合を1個以上有する化合物の添加量は、本発明の感光性組成物の全固形分に対し1~80重量%、好ましくは5~60重量%である。添加量が1重量%以下では露光感度が低下する傾向になり、また、80重量%以上では現像性が低下してくるので上記範囲から選択するのが良い。また、本発明に使用される酸により分解するSi-N結合を1個以上有する高分子重合化合物の分子量範囲は、好ましくは重量平均分子量Mwが100~100,000、特に好ましくは重量平均分子量

Mwが200~80,000の範囲であり、また分散度は1~20、好ましくは1~15の範囲である。

本発明の感光性組成物は、露光により酸を発生し得る化合物と、酸により分解し得るSi-N結合を1個以上有する化合物の組合せのみで使用できるが、さらにアルカリ可溶性樹脂を添加することにより、感光性組成物の耐薬品性及び溶解性等の他の性能を改良することができる。

本発明に使用されるアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール類とアルデヒド類を酸性触媒存在下で縮合して得られるものが使用できる。該フェノール類としては、例えばフェノール、m-, p-クレゾール及び、p-置換フェノール等が挙げられる。該アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドが挙げられる。好ましいアルカリ可溶性樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合により得られる所謂ノボラック樹脂であり、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-5784

1号公報に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重縮合体樹脂、特開昭55-127553号公報に記載されているようなp-置換フェノールとフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合体樹脂等が挙げられる。特に、m-及びp-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物、およびフェノール、m-及びp-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物が好適である。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂の含有量は、感光性組成物の全固形分に対し、30~90重量%が好ましく、特に好ましくは50~85重量%である。

本発明の感光性組成物には酸発生効果を高める目的で一重項、あるいは三重項エネルギー伝播体を含有させることができる。かかる増感剤の例としては、キサントン色素、例えばフルオロセン、エオシン及びローダミンS並びにエヌ・ジェ・ツロー(N. J. Turro)著「モレキュラーフォトケミストリー(Molecular Photochemistry)」(ベンジャミ

ン社(W. A. Benjamin Inc., )、ニューヨーク、1967年発行)第132頁とスチーブン・エル・ムロブ(Steven L. Murov)著「ハンドブック オブ フォトケミストリー(Handbook of Photochemistry)」(マーセル・デッカー社(Marcel Dekker Inc., )、ニューヨーク、1973年発行)第1頁~第35頁に記載されているようなビレン、アントラセン、ビレン、ナフタレン、キサントン、ベンズフェノン、アセトフェノン、ミヒラートケトン、アントラキノン、ニトロビレン、ベンゾインモノメチルエーテル、トリフェニルビリリウムパークロレート、ベンジル等が挙げられる。

更に、本発明の感光性組成物には、露光により可視画像を形成させるためプリントアウト材料を添加することができる。プリントアウト材料は前記の露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物と、これと相互作用することによってその色調を変える有機染料より成る。有機染料としては、

ビクトリアビューアブルーBOH（保土ヶ谷化学  
 鋳製）、パテントビューアブルー（住友三国化学  
 工業鋳製）、オイルブルー#603（オリエン  
 化学工業鋳製）、スーダンプルーII（BASF  
 製）、クリスタルバイオレット、マラカイトグ  
 リーン、フクシン、メチルバイオレット、エチルバ  
 イオレット、メチルオレンジ、ブリリアントグ  
 リーン、コンゴレッド、エオシン、ローダミンG  
 等を挙げることができる。

本発明の感光性組成物には前記の成分以外に必  
 要に応じて、各種添加剤を加えることができる。  
 例えば、感脂性を向上させるために特公昭50-  
 36206号公報、米国特許第4,123,27  
 9号明細書等に記載されている親油性のフェノ  
 ール・ホルムアルデヒド樹脂及びp-置換フェノ  
 ール・ホルムアルデヒド樹脂を添加することができ  
 る。p-置換フェノール・ホルムアルデヒドの置  
 換基として、t-ブチル基、t-アミル基、オク  
 チル基、ベンジル基、クミル基などの如き炭素原  
 子数4~10個のアルキル基、フェニル基、トリ

キシシラン化合物)等の接着性改良剤を添加する  
 ことができる。

また、感光層の耐摩耗性を改善するためにエポ  
 キシ樹脂、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体、  
 ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチルセ  
 ルロース、アセチルブチルセルロース、ポリウレ  
 タン等の親油性高分子等を添加することができる。

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶媒に  
 溶かして支持体上に塗布される。使用し得る溶媒  
 としては、メチルセロソルブ、エチルセロソル  
 ブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソ  
 ルブアセテート、シクロヘキサン、メチルエチル  
 ケトン、トルエン、シクロヘキサノン、エチレン  
 ジクロライド、酢酸エチル、ジメチルホルムアミ  
 ド、ジメチルスルフォキサイド等があり、これら  
 を単独あるいは混合して使用する。塗布溶液中の  
 固形分の濃度は2~50重量%が適当である。ま  
 た塗布量としては平版印刷版材料の場合、一般的  
 に固形分として0.5~5g/m<sup>2</sup>であり、好ま

ル基などのようなアリール基が挙げられる。

また、上記フェノール・ホルムアルデヒド樹脂  
 とハロゲンスルホニル基を有するo-キノンジ  
 アジド化合物とを縮合させたものも有効に用いるこ  
 とができる。

塗布性を改良する添加剤として、セルロースア  
 ルキルエーテル類、エチレンオキサイド系界面活  
 性剤、含フッ素系界面活性剤を加えることができ  
 る。

塗膜の可撓性を改良するために可塑剤を加える  
 ことができる。例えば、フタル酸ジブチルフタル  
 酸ジオクチル酸等のフタル酸エステル類、ブチル  
 グリコレート、エチルフタリールエチルグリコレ  
 ート等のグリコールエステル類、トリフェニルホ  
 スフェート、トリクレジルホスフェート等の燐酸  
 エステル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪族二塩  
 基酸エステル類等が有効である。

また感光層と支持体との接着性を改良する目的  
 で、特開昭51-52002号公報に記載されて  
 いるシランカップリング剤（例えばアミノアルコ

しくは1.5~3g/m<sup>2</sup>である。塗布方法は従  
 来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー  
 塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール  
 塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布などが可能  
 である。

本発明の感光性組成物を塗布する支持体は、ア  
 ルミニウム板、亜鉛、銅等の金属板、及び亜鉛、  
 銅、クローム等が蒸着あるいはラミネートされた  
 金属、紙、プラスチック、ガラス等が挙げられる  
 。最も好ましいのはアルミニウム板である。アル  
 ミニウム板の支持体の場合には、砂目立て処理、  
 脱脂処理、陽極酸化処理及び必要により封孔処理  
 等の表面処理がされていることが好ましい。これ  
 らの処理には公知の方法を適用することができる。  
 砂目立て処理する方法としては、ブラシ研磨  
 法、ボール研磨法等の機械的な粗面化法、化学研  
 磨法、電解エッチング法及び機械的粗面化法と電  
 解的粗面化法とを組合せたものが挙げられる。

脱脂処理方法としては、アルカリエッチング法  
 及び硫酸デスマット法等が挙げられる。陽極酸化



は例えば磷酸、クロム酸、ホウ酸、硫酸等の無機酸、もしくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸の単独又はこれらの酸2種以上を混合した水溶液又は非水溶液中アルミニウム板を陽極として電流を通じることによって行われる。更に封孔処理は、珪酸ソーダ水溶液、熱水及び若干の無機塩又は有機塩の熱水溶液に浸漬するか水蒸気浴によって行なわれる。

本発明の感光性組成物を塗設した平版印刷版材料は、透明陽画フィルムを通してカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等の光源により露光し、次いでアルカリ性水溶液で現像することにより未露光部分のみが支持体表面に残り、ポジ・ネジ型のレリーフ像ができる。

現像に使用される現像液はアルカリ性であればよく、アルカリ水溶液の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタ硼酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナ

次いで4%水酸化ナトリウム水溶液でデスマット処理を施した後、30%硫酸水溶液中で30℃、電流密度5A/dm<sup>2</sup>の条件で20秒間陽極酸化処理を行った。このときの陽極酸化量は2g/m<sup>2</sup>であった。更にこの板を熱水処理し、以下の組成の感光性液を回転塗布し、100℃、3分間乾燥を施して平版印刷版材料を得た。乾燥後の塗布量は2.0g/m<sup>2</sup>であった。

フェノールとm-, p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共縮合化合物(ノボラック樹脂[I]、数平均分子量Mn=2300、重量平均分子量Mw=11,000、フェノールとm-, p-クレゾールのモル比がそれぞれ40:36:24) 6.0g

下記表1に記載の本発明の化合物(チッソ株式会社製) 0.40~0.66g

2-トリクロロメチル-5-[β-(2-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール 0.06g

トリウム、メタ珪酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム等の水溶液が挙げられる。また該現像液中に必要な応じてアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

#### [発明の効果]

以上説明した通り、本発明の感光性組成物を感光層として塗布することにより、感光性に優れた現像性、露光可視画性など他の性能を損なわない平版印刷版材料及びフォトレジスト材を得ることができる。

#### [実施例]

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### (実施例1~4)

厚さ0.24ミリのアルミニウム板を20%磷酸ナトリウム水溶液に浸漬して脱脂処理を行った後、0.4モル塩酸水溶液中で25℃、電流密度40A/dm<sup>2</sup>で30秒間電解エッチングした。

エチルセロソルブ 70g  
メチルセロソルブ 30g

尚、分子量の測定は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)(日立製作所製635型)により、室温下、昭電工鋼製分離カラム[ショデックス(shodex)A802、A803、及びA804から成る3型カラム]で、テトラヒドロフランを溶媒に用いて行った。この時の流速は1.5ml/min、また測定された分子量はポリスチレン換算である。

このようにして得られた平版印刷版材料について適正露光感度に関し比較例とともに以下の様にして検討した。

適正露光感度は次のような方法で検討された。平版印刷版材料を2KWメタルハライドランプ(岩崎電気鋼製、アイドルフィン2000)で80cmの距離から、ステップタブレット(濃度差0.15、21段階、イーストマンコダック社製NO.2)を通して密着露光し、次に小西六写真工業鋼製、ポジ型PS版用現像液SDR-1の8

倍希釈液を用い、25℃、45秒間の現像を行った。21段階のグレースケールで4段階目が完全にクリアとなる光量を適正露光量(mJ)とし、露光感度を評価した。

上記特性の結果を表1に示した。

(比較例1)

実施例1の感光性塗布液において、Si-N結合を有する本発明の化合物を使用する代わりに、  
o-ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル化物(数平均分子量Mn=2000、重量平均分子量Mw=4000、エステル化率30%(水酸基1個当り))2.5gを使用したこと以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表1に示した。

(比較例2)

実施例1の感光性塗布液において、Si-N結合を有する本発明の化合物を使用する代わりに、Si-N結合を側鎖に含有するポリバラ(ビスト

リメチルシリルアミノ)スチレンを使用したこと以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表1に示した。

(以下、余白)

表1 性能評価表

	本発明の化合物 (g)	感度 (適正露光量)	酸発生剤
		(mJ)	
実施例1	1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロエタン 0.66g	445	オキサジアゾール
実施例2	N,N-ジエチルアミノピロガロール 0.50g	505	オキサジアゾール
実施例3	1,2,3,4,5,6-ヘキサフルオロエタン 0.55g	470	オキサジアゾール
実施例4	トリ(1-ジエチルアミノ)スチレン (Mw2100, Mn1530) 0.40g	450	オキサジアゾール
比較例1		730	キノジアジドエタール
比較例2	ポリ(ビストリメチルシリルアミノ)スチレン (Mw1500, Mn720) 0.46g	610	オキサジアゾール

以上の結果から本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版は、露光感度が高いことが判った。また、比較例1のo-ナフトキノン-1,2-ジアジドを使用した感光性組成物においては、中間調に赤味が生じ消去時に中間調が汚れたのに対し、本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版は、中間調に赤味がまったくなく消去性が極めて良好であった。更に、この印刷版により小点再現性に優れた、高画質の印刷物が多数枚得られた。

(実施例5)

実施例1の感光性塗布液において、ノボラック樹脂[I]を使用する代わりに以下のノボラック樹脂[II]を使用して、添加量を6.2gに変えた以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。その結果、最適露光量は465mJであり、中間調の赤味汚れがなく消去性も極めて良好であった。

ノボラック樹脂[II]

フェノールとm-, p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共縮合化合物(数平均分子量

Mn = 2500、重量平均分子量 Mw = 8700  
、フェノールとm-, p-クレゾールのモル比が  
それぞれ10:36:24)

(実施例6)

実施例5の感光性塗布液において、1, 1, 1  
、3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンの代わり  
にオクタメチルシクロテトラシラザンを使用して  
、添加量を0.55gに変えた以外は全く同じ処  
方で平版印刷版材料を得、同様にして評価した。  
その結果、最適露光量は505mJであり、中間  
調の赤味汚れがなく、消去性、現像性も共に良好  
であった。

(実施例7)

実施例5の感光性塗布液において、1, 1, 1  
、3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンの代わり  
にオクタメチルシクロテトラシラザンを0.3g  
と比較例1のo-ナフトキノン-1, 2-ジアジ  
ド-5-スルホン酸クロリドとピロガロール・ア  
セトン樹脂とのエステル化物1.5gを添加した  
以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様

にして評価した。その結果、最適露光量は520  
mJであった。

代理人 横邊 一平

第1頁の続き

⑫発明者	中井	英之	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑬発明者	後藤	聖	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑭発明者	左々	信正	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内